ÜBER DIE

OXYDATIONSPRODUKTE

DES

MESITYLENS.

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

EMIL VON FURTENBACH

AUS NÜRNBERG.

ACAD. LEGB. RAT. BIBL.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIV.-BUCHDR. VON E. A. HUTH.

1868.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0109

Vorliegende Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig. Die bereitwillige Unterstützung und die vielfache Anregung, die mir durch denselben zu Theil wurde, verpflichtet mich, Herrn Professor Fittig bei dieser Gelegenheit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Ueber Darstellung des Mesitylens.

C_9H_{12}.

Kane [1]) stellte im Jahre 1838 zuerst das Mesitylen dar. Da die Mischung, welche Kane bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes angibt, — 2 Volumina reines wasserfreies Aceton und 1 Volumen concentrirte englische Schwefelsäure — eine sehr geringe Ausbeute von Mesitylen gibt, und das übergegangene rohe Destillat ausserdem noch sehr viel unzersetzt mit übergerissenes Aceton und andere sauerstoffhaltige Körper enthält, so stellte ich mit verschiedenen Mischungen von Aceton, Schwefelsäure und Wasser Versuche an, um zu sehen, ob vielleicht auf die eine oder andere Weise eine bessere Ausbeute von Mesitylen zu erlangen sei. Nach mancherlei Proben fand ich das Mischungsverhältniss von 3 Vol. Aceton, 2 Vol. concentrirter englischer Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser als dasjenige, welches die ergiebigste Ausbeute an Mesitylen gab. Beim Mischen dieser Flüssigkeiten ist es gut, das Gefäss stark abzukühlen, da die Einwirkung so stark ist, dass die Destillation schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, und zuerst Aceton und Wasser, dann nach und nach die Schwefelsäure hinzuzugeben. Hiebei machte ich regelmässig die Bemerkung, dass sich die Flüssigkeit zuerst rosenroth, dann tiefroth färbt, nach längerem Stehen aber braunroth

---

1) Journal für prakt. Chemie 15, 129.

wurde. Diese Mischung wurde 20 bis 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann aus einer Retorte, in welche um das Schäumen zu verhüten, trockener Sand gegeben war, der Destillation unterworfen. Bei dieser Operation bemerkte ich jedesmal, dass die in der Retorte sich befindende Flüssigkeit sich intensiv blau färbte; diese blaue Färbung ist aber nur beim Beginne der Destillation zu sehen, da beim weiteren Verlaufe sich Kohle abscheidet, welche der Flüssigkeit ein schwarzbraunes Aussehen ertheilt. Die Zusammensetzung dieser schönen blauen Flüssigkeit ist bis jetzt noch nicht erforscht, doch liegt die Vermuthung nahe, dass Schwefel hiebei eine Rolle spielt.

Es ist gut, beim Beginne der Destillation langsam zu erhitzen, da sonst viel Aceton unzersetzt mit übergerissen wird; während der Operation entwickeln sich fortwährend Ströme von schwefliger Säure und andern Gasen. Anfangs geht immer etwas unzersetztes Aceton über, dann aber grosse, schwere, gelb gefärbte ölige Tropfen. Im Kolben bleibt eine schwarze verkohlte Masse zurück. Das Destillat besteht aus zwei Schichten, einer wässrigen Acetonlösung und einem darauf schwimmenden gelblich-grünen Oel, welch letzteres abgehoben und durch Waschen mit Wasser und Soda von Aceton und schwefliger Säure gereinigt, dann über Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen wurde.

Um das Mesitylen ganz rein von allen Nebenprodukten und von constantem Siedepunkte zu erhalten, ist lang fortgesetztes Fractioniren, zuletzt über metallisches Natrium nöthig.

Gleich Fittig [1]) beobachtete ich einen constanten Siedepunkt von 163°.

---

[1]) Annalen 141, 132.

Das Mesitylen ist eine wasserklare, das Licht stark brechende, leicht bewegliche, nicht gerade unangenehm riechende Flüssigkeit.

Bei der nach dieser Weise ausgeführten Darstellung des Mesitylens, wobei neben dem Mischungsverhältniss auch das 20- bis 24stündige Stehen von Bedeutung ist, erhielt ich beinahe die doppelte Menge, als nach der von Kane angegebenen Vorschrift.

Verhalten des Mesitylens gegen verdünnte Salpetersäure.

Mesitylensäure.

$C_9H_{10}O_2$.

Kocht man 1 Vol. Mesitylen, 4 Vol. concentrirter roher Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., und 8 Vol. Wasser in einem Kolben am umgekehrten Liebigschen Kühler, so oxydirt sich der Kohlenwasserstoff unter Entwicklung rother Dämpfe. Nach 16- bis 24stündigem Kochen ist das Mesitylen von der Oberfläche verschwunden und beim Erkalten scheidet sich eine weisse, schwer lösliche Säure aus, der Fittig [1]) den Namen Mesitylensäure gegeben hat.

Um diese Säure zu reinigen, habe ich folgenden Weg eingeschlagen:

Die beim Erkalten ausgeschiedene Säure wurde abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, dann durch Pressen zwischen Papier getrocknet, hierauf in kohlensaurem Natron gelöst und gekocht; diese Lösung wurde sodann auf einem wohlbenezten Filtrum filtrirt, wobei nicht oxydirter Kohlenwasserstoff und sonstige Verunreinigungen

---

[1]) Annalen 141, 144.

am Filtrum blieben, und das Filtriren so lange fortgesetzt bis das Filtrat ganz klar war; dieses wurde dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt, die abgeschiedene Mesitylensäure abfiltrirt, durch Pressen zwischen Papier getrocknet und in einem Kolben ungefähr eine Stunde lang mit Zinn und Salzsäure gekocht, um etwa vorhandene Nitrosäure zu zerstören. Nach dem Erkalten wurde die ungelöst gebliebene Säure abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen und in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung filtrirt, zum Sieden erhitzt und mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Mesitylensäure blendend weiss abscheidet.

Die Analyse gab der Mesitylensäure die Formel $C_9H_{10}O_2$; sie entsteht aus dem Mesitylen nach der Gleichung:

$$C_9H_{12} + 3O = C_9H_{10}O_2 + H_2O.$$

Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, in Alkohol ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen, schön ausgebildeten Krystallen des monoklinen Systems. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in kleinen farblosen, feinen Nadeln. Ihr Schmelzpunkt ist bei 166°; sie sublimirt aber schon bei einer unterhalb ihres Schmelzpunktes liegenden Temperatur.

Verhalten der Mesitylensäure gegen Chromsäure.

Trimesinsäure.

$C_9H_6O_6$.

Die Mesitylensäure oxydirt sich beim Kochen mit einem Gemisch von zwei Theilen saurem chromsaurem Kalium und drei Theilen concentrirter, mit einem dreifachen Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure. Nach ungefähr 5—6 Stunden ist die Mesitylensäure verschwunden. Lässt

man nun erkalten und längere Zeit, am besten in der Kälte stehen, so scheiden sich farblose, durchsichtige Prismen einer Säure ab, welcher Fittig [1]) den Namen Trimesinsäure ertheilt hat.

Eine weit grössere Menge dieser Säure bleibt aber gelöst, und wird der Lösung durch öfter wiederholtes Schütteln mit Aether entzogen. Die ätherische Lösung unterwirft man dann der Destillation, wobei im Rückstand eine weisse krystallinische Masse bleibt, die mit den zuerst ausgeschiedenen Krystallen vereinigt wurde. Um die Säure zu reinigen, wird dieselbe in heissem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst, und aus der heissen ammoniakalischen Lösung wird durch Zusatz von Chlorbaryum das in Wasser beinahe ganz unlösliche Barytsalz dargestellt, dieses dann mit heisser Salzsäure wieder zersetzt und die beim Erkalten abgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Bei der Darstellung dieses für die Trimesinsäure so charakteristischen Barytsalzes fand ich ausser dem in Wasser ganz unlöslichen, nach wenig Augenblicken zu einem Krystallbrei erstarrenden trimesinsauren Barytsalz noch ein anderes, in Wasser sehr leicht lösliches Barytsalz einer zweibasischen Säure vor. Von dieser Säure wird im weiteren Verlaufe dieser Abhandlung die Rede sein. —

Ein nie fehlendes Nebenprodukt bei der Oxydation der Mesitylensäure mit Chromsäure ist die Essigsäure [2]); bei sehr lange fortgesetztem Kochen verschwindet die Trimesinsäure sogar gänzlich und man findet als Oxydationsprodukt nur Essigsäure vor. Die Trimesinsäure entsteht ausser bei der Oxydation der Mesitylensäure mittelst Chromsäure, in geringer Menge auch bei der Oxydation des Mesitylens mit Chromsäure [3]), und wurde auf beiden Wegen zuerst von Fittig dargestellt.

---

[1]) Annalen 141, 153.
[2]) Annalen 141, 152.
[3]) Annalen 141, 144.

Die Trimesinsäure ist in heissem Wasser ziemlich leicht und auch in kaltem nicht unbedeutend löslich, in Alkohol ist sie sehr leicht, in Aether ziemlich leicht löslich. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in farblosen, durchsichtigen harten Prismen von ziemlicher Dicke.

Sie ist sehr beständig, ihr Schmelzpunkt liegt über 300°. Sie ist eine starke dreibasische Säure und nach der Formel $C_9H_6O_6$ zusammengesetzt. Ihre Entstehung aus der Mesitylensäure und dem Mesitylen versinnlichen die Gleichungen:

$$C_9H_{10}O_2 + 6O = C_9H_6O_6 + {}_2H_2O;$$

und

$$C_9H_{12} + {}_9O = C_9H_6O_6 + 3H_2O.$$

Salze der Trimesinsäure.

Trimesinsaures Calcium.

$Ca_3 (C_9H_3O_6) 2 + H_2O.$

Dieses Salz wird dargestellt, indem man die wässrige Lösung der Trimesinsäure mit fein gepulvertem Kalkspath kocht, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eindampft, wobei sich das trimesinsaure Calcium in farblosen, warzigen Krystallaggregaten abscheidet.

Es ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem etwas weniger leicht löslich.

0,1945 Grm. des 48 Stunden lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 160° im Luftbade erhizt 0,0065 Grm H_2O und gaben 0,141 Grm. $CaSO_4$ = 0,0415 Grm. Ca;

	berechnet		gefunden
$2(C_9H_3O_6)$	414	75 %	—
Ca_3	120	21,74 „	21,34 %
H_2O	18	3,26 „	3,44 „
	552	100,00.	

Saures trimesinsaures Baryum.

$Ba\,(C_9H_5O_6)\,2 + {}_4H_2O$.

Versetzt man die kalt gesättigte Lösung der Trimesinsäure mit Chlorbaryum, so entsteht nach wenigen Augenblicken ein krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erhitzen leicht wieder löst und sich beim Erkalten in langen haarfeinen, glänzenden Nadeln abscheidet, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

Dieses Salz ist ebenso wie das neutrale trimensinsaure Baryum sehr charakteristisch.

0,1605 Grm. des 48 Stunden lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 180° im Luftbade erhizt 0,018 Grm. $H_2O = 11{,}21\,\%$ verlangt werden für die Formel: $Ba\,(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O = 11{,}48\,\%$.

0,1435 Grm. des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0,0595 Grm. $BaSO_4 = 0{,}0348$ Grm. Ba.

	berechnet		gefunden
Ba	137	24,69 %	24,25 %
$_2(C_9H_5O_6)$	418	75,31 „	—
	555	100,00.	

Neutrales trimesinsaures Natrium.

$C_9H_3Na_3O_6$.

Es wird erhalten, indem man die wässrige Lösung der Trimesinsäure mit reinem kohlensaurem Natrium bis zur

Neutralisation versetzt. Beim Eindampfen krystallisirt das Salz in weissen Massen heraus, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich sind.

Versetzt man eine siedend heisse Lösung des Salzes mit Alkohol, so scheidet sich das Salz sofort als blendend weisse, flockige Masse ab.

0,3435 des bei 160° im Luftbade getrockneten Salzes gaben 0,2635 Grm. Na_2SO_4 = 0,08535 Grm. Na;

	berechnet		gefunden
Na_3	69	25,00 %	24,91 %
$C_9H_3O_6$	207	75,00 „	—
	276	100,00.	

Saures trimesinsaures Natrium.

$C_9H_5NaO_6$.

Setzt man zu einer abgewogenen Menge von Trimesinsäure, welche in Wasser gelöst ist, die genau berechnete Menge von reinem, wasserfreiem kohlensaurem Natrium, so scheidet sich sofort schon in der Kälte ein Niederschlag von schönen, blättrig verästelten, glänzenden, weissen Krystallen aus.

Dieses Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem Wasser ist es löslich, aber weit schwieriger als die freie Säure.

0,2785 Grm. des bei 160° im Luftbade getrockneten Salzes gaben 0,083 Grm. Na_2SO_4 = 0,0269 Grm. Na.

	berechnet		gefunden
Na	23	9,91 %	9,69 %
$C_9H_5O_6$	209	90,09 „	—
	232	100,00.	

Eine Krystallwasserbestimmung gab folgendes Resultat:

0,31 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 160° im Luftbade erhitzt = 0,0025 Grm. H_2O = 8,64 %. Die Formel $C_9H_5NaO_6 + H_2O$ verlangt 7,2 %.

Saures trimesinsaures Kalium.

$C_9H_5KO_6$.

Dieses Salz wird dargestellt, indem man zu einer genau abgewogenen Menge von Trimesinsäure, welche in heissem Wassergelöst wird, die betreffende, ebenfalls genau abgewogene Menge von reinem, wasserfreiem kohlensaurem Kalium setzt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in weissen, glänzenden, prachtvollen, fein büschelförmig gruppirten Nadeln heraus. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser hingegen etwas leichter löslich.

0,25 Grm. des bei 160° im Luftbade getrockneten Salzes gaben 0,079 Grm. K_2SO_4 = 0,05915 Grm. K.

	berechnet		gefunden
K	39,1	15,75 %	15,62 %
$C_9H_5O_6$	209,0	84,25 „	—
	248,1	100,00.	

Trimesinsaures Kupfer.

$Cu_3(C_9H_3O_6)2 + H_2O$.

In der neutralen ammoniakalischen Lösung der Trimesinsäure erzeugt schwefelsaures Kupfer einen sehr voluminösen hellblauen Niederschlag, welcher in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr schwer löslich ist.

a) 0,451 Grm. des 48 Stunden lang im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° im Luftbade erhitzt 0,014 Grm. H_2O;

0,292 Grm. des ebenso getrockneten und dann

bei 160° erhitzten Salzes gaben 0,1115 Grm. CuO = 0,08903 Grm. Cu.

	berechnet		gefunden
$2(\mathrm{C_9H_3O_6})$	414,0	66,54 %	—
$\mathrm{Cu_3}$	190,2	30,57 „	30,49 %
$\mathrm{H_2O}$	18,0	2,89 „	3,01 „
	622,2	100,00.	

b) I] 0,352 Grm. bei 160° getrockneter Substanz gaben 0,0325 Grm. H2O = 0,00361 Grm. H und 0,451 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,1245 Grm. C;

II] 0,2 Grm. ebenfalls bei 160° Gr. getrockneter Substanz gaben 0,0145 Grm. $\mathrm{H_2O}$ = 0,00161 Grm. H und 0,2625 Grm. $\mathrm{CO_2}$ = 0,0716 Grm. C;

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$2\mathrm{C_9}$	216	35,75 %	35,39 %	35,8 %
$2\mathrm{H_3}$	6	0,99 „	1,02 „	1,24 „
$2\mathrm{O_6}$	192	31,78 „	—	—
$\mathrm{Cu_3}$	190,2	31,48 „	—	—
	604,2	100,00.		

Trimesinsaures Zink.

$\mathrm{Zn_3\ (C_9H_3O_6)\ 2 + {}_2H_2O}$.

Setzt man zu der heissen wässrigen Lösung von neutralem trimesinsaurem Natrium schwefelsaures Zink, so trübt sich die Lösung anfänglich, nach einiger Zeit aber scheiden sich prächtige, durchsichtige, farblose Prismen ab, welche in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in heissem nur sehr schwer löslich sind.

a) 0,339 Grm. des 48 Stunden lang über Schwefelsäure im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 190° im Luftbade getrocknet 0,021 Grm. H2O und gaben nach dem Glühen 0,1304 Grm. ZnO = 0,1047 Grm. Zn.

		berechnet	gefunden
Zn_3	195	30,77 %	30,88 %
$2(C_9H_5O_6)$	414	63,57 „	—
$2H_2O$	36	5,66 „	6,19 „
	635	100,00.	

b) 0,257 des bei 190° getrockneten Salzes gaben 0,0225 Grm. H_2O = 0,0025 Grm. H und 0,338 Grm. CO_2 = 0,09218 Grm. C.

		berechnet	gefunden
Zn_3	195	31,88 %	—
$2C_9$	216	35,43 „	35,67 %
$2O_6$	192	31,71 „	—
$2H_3$	6	0,98 „	0,97 „
	609	100,00.	

Trimesinsaures Nickel.

$Ni_3(C_9H_3O_6)_2$.

Versetzt man eine Lösung von neutralem trimesinsaurem Natrium mit schwefelsaurem Nickel, so bleibt die Flüssigkeit anfangs ganz klar, nach längerem Stehen jedoch krystallisirt das Salz in feinen büschelförmig gruppirten grünen Nadeln heraus.

Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Trimesinsaures Eisen.

$Fe_2(C_9H_3O_6)_2$.

Das Eisensalz der Trimesinsäure wird dargestellt, indem man zu der Lösung des neutralen Natriumsalzes Eisenchlorid setzt, wobei sofort ein amorpher, hellbrauner Niederschlag zu Boden fällt, welcher in kaltem wie in heissem Wasser ganz unlöslich ist.

Trimesinsaures Blei.

$Pb_3(C_9H_3O_6)2$.

Setzt man zu der Lösung des neutralen trimesinsauren Natriums salpetersaures Blei, so fällt ein weisser, schwerer, voluminöser Niederschlag zu Boden, der in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser ziemlich löslich ist.

Trimesinsaures Magnesium.

$Mg_3(C_9H_3O_6)_2$.

In der Lösung des neutralen trimesinsauren Natriums bewirkt schwefelsaures Magnesium keinen Niederschlag, auch nach Tage langem Stehen nicht.

Trimesinsaures Mangan.

$Mn_3(C_9H_3O_6)_2$.

Schwefelsaures Mangan erzeugt in der Lösung des neutralen trimesinsauren Natriumsalzes auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag.

Trimesinsäure-Aethyläther.

$3(C_2H_5)(C_9H_3O_6)$.

Der Trimesinsäure-Aethyläther wird erhalten, indem man Trimesinsäure in absoluten Alkohol löst, in diese Lösung gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas leitet und dann längere Zeit am umgekehrten Liebigschen Kühler kocht. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in langen, glänzenden Prismen ab, welche in Alkohol aufgelöst und daraus umkrystallisirt werden, wobei man prachtvolle, mehrere Zoll lange, seideglänzende, durchsichtige Prismen erhält, welche in Alkohol und Aether löslich sind.

Der Schmelzpunkt wurde bei 129° erfunden.

Den Vorgang bei der Darstellung des Trimesinsäure-Aethyläthers veranschaulichen die Gleichungen:

I.

$$\underset{\text{Alkohol}}{\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure}}{\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}} =$$

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}} + \underset{\text{Wasser}}{\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O}$$

II.

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{3\left(\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)} + \underset{\text{Trimesinsäure}}{\begin{matrix}C_9H_3O_3\\H_3\end{matrix}\Big\}O_3}$$

$$= \underset{\text{Trimesinsäure-Aethyläther}}{\begin{matrix}C_9H_3O_3\\3(C_2H_5)\end{matrix}\Big\}O_3} + \underset{\text{Chlorwasserstoffsäure.}}{3\left(\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}\right)}$$

a) 0,2195 Grm. der zwischen 90° und 100° im Luftbade getrockneten Substanz gaben 0,132 Grm. H_2O = 0,0146 Grm. H und 0,4895 Grm. CO_2 = 0,1325 Grm. C;

b) 0,2035 Grm. ebenfalls zwischen 90° und 100° getrockneter Substanz gaben 0,117 Grm. H_2O = 0,013 Grm. H und 0,458 Grm. CO_2 = 0,1249 Grm. C;

	berechnet		gefunden	
			a.	b.
C_{15}	180	61,22 %	60,82 %	61,37 %
H_{18}	18	6,12 „	6,68 „	6,39 „
O_6	96	32,66 „	—	—
	294	100,00.		

Benzol,

das Destillationsprodukt beim Erhitzen von Trimesinsäure mit Aetzkalk.

Beim Erhitzen von Trimesinsäure mit überschüssigem Aetzkalk, — es wurden bei dem Versuch 6 Grm. chemisch reine Trimesinsäure und 30 Grm. Aetzkalk angewendet — auf sehr hohe Temperatur destillirt eine sehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über. Dieselbe wurde, nachdem sie einige Zeit über Chlorcalcium gestanden hatte, der Destillation über metallisches Natrium unterworfen, wobei sich zeigte, dass sie etwas unter 80° zu sieden anfing und bis 85° vollständig übergegangen war.

Das so erhaltene Destillat war wasserklar, leicht, beweglich, stark lichtbrechend, sein Geruch war der des Benzols, es war, wie ich gleich zeigen werde, Benzol.

Durch Abkühlen konnte man die Flüssigkeit nicht zum Erstarren bringen, weil sie nicht ganz chemisch rein war, sondern durch ganz geringe Beimengung einer anderen, niedriger siedenden Substanz verunreinigt war.

Leider war die Quantität der Flüssigkeit eine so geringe, dass es nicht rathsam war, dieselbe zu ihrer Reinigung der fractionirten Destillation zu unterwerfen.

Wohl aber gelang es mit Leichtigkeit, das so charakteristische Dinitroderivat des Benzols darzustellen.

Beim Behandeln der Flüssigkeit mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure löste sich dieselbe leicht auf und beim Mischen dieser Lösung mit Wasser schied sich ein fast farbloser Krystallbrei ab, welcher in heissem Alkohol gelöst wurde und daraus in langen farblosen Nadeln krystallisirte. Die so erhaltene Ausbeute war eine ziemlich

bedeutende, so dass man wohl mit Gewissheit annehmen kann, dass das Destillat fast ganz reines Benzol gewesen ist. Die so erhaltenen Krystalle verglich ich nun mit chemisch reinem Dinitrobenzol. Beide Substanzen waren in ihrem Aeusseren nicht von einander zu unterscheiden, bei der Schmelzpunktbestimmung fand ich, dass beide gleichzeitig zwischen 85° und 86° schmolzen, ebenso beobachtete ich vollständig gleiche Lösungsverhältnisse beider Substanzen.

Ausserdem wurde die Substanz der Elementar-Analyse unterworfen, wobei folgendes Resultat erhalten wurde:

0,1505 Grm. der über Schwefelsäure im Exsiccator und dann zwischen 50° und 60° im Luftbade getrockneten Substanz gaben 0,0345 Grm. H_2O = 0,003833 Grm. H und 0,236 Grm. CO_2 = 0,06437 Grm. C.

	berechnet		gefunden
C_6	72	42,85 %	42,77 %
H_4	4	2,38 „	2,54 „
$2(NO_2)$	92	54,77 „	—
	168	100,00.	

Aus all diesen Beobachtungen geht ganz deutlich hervor, dass die bei der Destillation von Trimesinsäure mit Aetzkalk übergegangene Flüssigkeit fast reines Benzol war, und dass sich die Trimesinsäure demnach fast vollständig glatt nach der Gleichung:

$$C_9H_6O_6 = C_6H_6 + 3CO_2$$

zersetzt.

Verhalten der Nitromesitylensäure beim Behandeln mit Chromsäure.

Reine Nitromesitylensäure wurde mit Schwefelsäure und saurem chromsaurem Kalium — 2 Theile chromsaures

Kalium und 3 Theile mit ihrem dreifachen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure — gekocht, aber selbst nach viertägigem Kochen blieb die Nitromesitylensäure ganz unverändert. Dieselbe oxydirt sich demnach bei Einwirkung von Chromsäure nicht.

Mesidinsäure.

$C_9H_8O_4$.

Bei der Darstellung von Trimesinsäure wurde Mesitylensäure angewendet, welche auf dem schon bei der Darstellung der Mesitylensäure genau angegebenen Weg erhalten worden, also nicht mit den Wasserdämpfen übergegangen war.

Die vollständige Oxydation erfolgt bedeutend langsamer als bei den früheren Versuchen, die mit Mesitylensäure angestellt worden, welche mit den Wasserdämpfen übergegangen war; während bei den früheren Versuchen nach 3—4 Stunden alle Mesitylensäure verschwunden war, dauert es nun 6—7 Stunden, also beinahe die doppelte Zeit. Um jedoch nicht zu viel Essigsäure zu erhalten, wurde die Operation immer nach 5—6stündigem Erhitzen unterbrochen.

Die durch Abfiltriren der erkalteten Flüssigkeit und durch öfter wiederholtes Schütteln des Filtrates mit Aether gewonnene Säure wurde dann in Ammoniak gelöst und mit Chlorbaryum daraus das schwer lösliche Baryumsalz der Trimesinsäure gefällt; aus dem Filtrate des trimesinsauren Baryums fällt Salzsäure eine weisse, in Wasser sehr schwer lösliche Säure.

Diese wurde nun bei einer Reihe von Darstellungen gesammelt, und um etwa nicht angegriffene Mesitylensäure davon zu entfernen, einige Tage lang in einem Kolben der Detillation mit Wasser unterworfen.

Im Kolben blieb eine farblose krystallinische Säure zurück, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch rein war, und der ich den Namen Mesidinsäure gegeben habe.

Die Mesidinsäure ist farblos, sie krystallisirt aus siedend heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, welche in verästelten Büscheln verwachsen sind; aus Alkohol krystallisirt sie in undeutlichen farblosen Krystallgruppen. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung mit kaltem Wasser, so scheidet sich die Säure als feines weisses Pulver aus.

Sie ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich; in Alkohol und Aether hingegen ist sie leichter löslich. Sie schmilzt zwischen 287° und 288° und erstarrt schon bei 286° wieder.

Die Mesidinsäure ist eine starke zweibasische Säure.

Die Analyse gab für dieselbe die Formel $C_9H_8O_4$.

0,2475 Grm. der bei 100° im Luftbade getrockneten Substanz gaben 0,1045 Grm. H_2O = 0,0116 Grm. H und 0,5475 Grm. CO_2 = 0,1493 Grm. C.

	berechnet		gefunden
C_9	108	60,00	60,32
H_8	8	4,44	4,68
O_4	64	35,56	—
	180	100,00.	

Oxydirt man die Mesidinsäure mit Chromsäure, so erhält man als Oxydationsprodukt Trimesinsäure. Zur vollständigen Oxydation der Mesidinsäure ist jedoch längeres Kochen als bei der Oxydation der Mesitylensäure zu Trimesinsäure nöthig, augenscheinlich aus dem Grunde, weil die Mesitylensäure in Wasser etwas leichter löslich ist, als die Mesidinsäure.

Auf diese Weise wurde aus der Mesidinsäure eine nicht unansehnliche Quantität Trimesinsäure dargestellt.

Die Trimesinsäure entsteht aus der Mesidinsäure nach der Gleichung:

$$C_9H_8O_4 + 3O = C_9H_6O_6 + H_2O.$$

Verschiedene Beobachtungen, unter anderen hauptsächlich die, dass Fittig bei Versuchen, mit Mesitylensäure, welche mit den Wasserdämpfen übergegangen und also ganz chemisch rein war, auch nicht die geringste Spur von Mesidinsäure erhalten hatte, machten es sehr wahrscheinlich, dass die Mesidinsäure nicht erst bei der Oxydation von Mesitylensäure zu Trimesinsäure, also beim Behandeln von Mesitylensäure mit Chromsäure, sondern dass sie schon bei Oxydation von Mesitylen mittelst Salpetersäure entstehe.

Um dieses zu constatiren, wurde folgender Versuch angestellt:

Ungefähr eine halbe Proberöhre chemisch reines Mesitylen wurde mit verdünnter Salpetersäure — auf 1 Vol. Mesitylen kamen 4 Vol. concentrirte rohe Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 8 Vol. Wasser — so lange am umgekehrten Liebig'schen Kühler gekocht, bis aller Kohlenwasserstoff verschwunden war. Die nach dem Erkalten herauskrystallisirte Masse wurde abfiltrirt, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, durch Pressen zwischen Papier getrocknet, hierauf in kohlensaurem Natron gelöst, gekocht und diese Lösung durch ein stark benetztes Filtrum filtrirt, um sie von etwas wenigem, unoxydirt gebliebenen Kohlenwasserstoff zu reinigen.

Das klare Filtrat wurde dann mit Salzsäure versetzt, und dadurch die Säure abgeschieden. Die Säure wurde dann filtrirt, mit etwas kaltem Wasser nachgewaschen, zwischen Papier gepresst und getrocknet, und hierauf eine gute Stunde lang mit Zinn und Salzsäure gekocht, um ganz sicher zu sein, dass etwa vorhandene Nitrosäure gänzlich zerstört sei.

Nach dem Erkalten wurde dann die nicht sich gelöst habende Säure abfiltrirt, in kohlensaurem Natron gelöst, die Säure wieder mit Salzsäure daraus abgeschieden, filtrirt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene Masse wurde nun in einen Kolben gebracht, mit viel Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen, um auf diese Weise die Mesitylensäure von etwa vorhandener Mesidinsäure zu trennen, da letztere mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig ist.

Diese Operation wurde nun so lange wiederholt, bis das Destillat ganz neutrale Reaction zeigte und man also ganz sicher war, dass sämmtliche Mesitylensäure mit den Wasserdämpfen übergegangen war.

Die im Kolben zurückgebliebene Substanz, es waren farblose, krystallinische Gebilde, wurde nun abfiltrirt, und aus Alkohol umkrystallisirt, um sie zu reinigen.

Ihr ganzes Verhalten, alle ihre Eigenschaften zeigten, dass es reine Mesidinsäure war.

Durch diesen Versuch ist nun bewiesen, dass die Mesidinsäure schon bei der Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure entsteht, und zwar geht dieser Process nach folgender Gleichung von Statten:

$$C_9H_{12} + 6O = C_9H_8O_4 + 2H_2O.$$

Salze der Mesidinsäure.

Mesidinsaures Baryum.

$$Ba(C_9H_6O_4) + H_2O.$$

Das Baryumsalz wird dargestellt, indem man kohlensaures Baryum mit Mesidinsäure in wässriger Lösung kocht, filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eindampft,

wobei sich das Salz in weissen, blumenkohlartigen Massen abscheidet. Es ist in Wasser leicht löslich.

0,9926 Grm. des 48 Stunden lang über Schwefelsäure im Exsiccator gestandenen Salzes verloren im Luftbade bei 160° getrocknet = 0,0535 Grm. H_2O und gaben 0,6995 Grm. Ba SO_4 = 0,4113 Grm. Ba.

	berechnet		gefunden
$C_9H_6O_4$	178	53,41 %	—
Ba	137	41,14 „	41,44
H_2O	18	5,45 „	5,34
	333	100,00.	

Mesidinsaures Calcium.

$Ca(C_9H_6O_4) + H_2O$.

Dieses Salz wird erhalten, indem man wässerige Mesidinsäurelösung mit fein gepulvertem Kalkspathpulver kocht, filtrirt und das Filtrat eindampft, wobei das Salz in hübschen kleinen silberglänzenden Krystallen herauskrystallisirt.

Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem hingegen leichter löslich.

0,103 Grm. des über Schwefelsäure im Exsiccator 48 Stunden lang gestandenen Salzes verloren bei 180° im Luftbade erhitzt = 0,0075 Grm. H_2O und gaben 0,024 Grm. CaO = 0,01714 Grm. Ca.

	berechnet		gefunden
$C_9H_6O_4$	178	75,43 %	—
Ca	40	15,95 „	16,64 %
H_2O	18	7,62 „	7,28 „
	236	100,00.	

Mesidinsaures Kalium.

$K_2(C_9H_6O_4)$.

Wurde dargestellt, indem man zur wässrigen Lösung von mesidinsaurem Baryum schwefelsaures Kalium zusetzt, bis keine Trübung mehr stattfindet, dann abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eindampft, dann die Masse mit Alkohol kocht, wodurch das mesidinsaure Kalium von etwa beigemengtem schwefelsaurem Kalium, welches ungelöst bleibt, getrennt wird, und filtrirt. Die alkoholische Lösung dampft man hierauf auf dem Wasserbade ein, wobei nach dem Erkalten das Salz sich in hübschen, durchsichtig glänzenden, blättrigen Krystallen abscheidet.

Es ist in Wasser leicht löslich.

0,2775 Grm. der bei 150° im Luftbade getrockneten Substanz gaben = 0,19 Grm. K_2SO_4 = 0,08519 Grm. K.

	berechnet		gefunden
K_2	78,2	30,52 %	30,68 %
$C_9H_6O_4$	178,0	69,48 „	—
	256,2	100,00.	

Mesidinsaures Silber.

$Ag_2(C_9H_6O_4)$.

Setzt man zur heissen wässrigen Lösung von mesidinsaurem Baryum neutrales salpetersaures Silber, so fällt das mesidinsaure Silber sofort als schneeweisser, flockiger, voluminöser Niederschlag zu Boden, welcher beim Erhitzen ganz unverändert bleibt, in kaltem Wasser gar nicht, in heissem ziemlich schwer löslich ist und aus der heissen Lösung nach längerem Stehen in farblosen verästelten Krystallpruppen krystallisirt. Es färbt sich auch nach langem

Stehen am Lichte nur äusserst langsam und hinterlässt beim Glühen ein sehr compaktes Silber.

a) 0,2765 Grm. des bei 150° im Luftbade getrockneten Salzes gaben 0,151 Grm. Ag.

b) 0,279 Grm. ebenfalls bei 150° getrocknet gaben 0,049 Grm. H_2O = 0,00544 Grm. H und 0,278 Grm. CO_2 = 0,7581 Grm. C;

c) 0,295 Grm. bei derselben Temperatur getrocknet gaben 0,05 Grm. H_2O = 0,00555 Grm. H und 0,295 Grm, CO_2 = 0,08045 Grm. C.

	berechnet		gefunden		
			a.	b.	c.
2Ag	216	54,82 %	54,61 %	—	—
C_9	108	27,41 „	—	27,17 %	27,27 %
H_6	6	1,52 „	—	1,95 „	1,88 „
O_4	64	16,25 „	—	—	—
	394	100,00.			

Mesidinsaures Kupfer.

$Cu(C_9H_6O_4)$.

Beim Versetzen der kalten ammoniakalischen Lösung der Mesidinsäure mit schwefelsaurem Kupfer fällt das mesidinsaure Kupfer als hellblauer voluminöser Niederschlag zu Boden, welcher in kaltem und heissem Wasser unlöslich ist.

a) 0,3075 Grm. des bei 150° im Luftbade getrockneten Salzes gaben 0,102 Grm. CuO = 0,08145 Grm. Cu;

b) 0, 317 Grm., ebenfalls bei 150° getrocknet gaben 0,518 Grm. CO_2 = 0,14127 Grm. C und 0,079 Grm. H_2O = 0,00877 Grm. H;

	berechnet		gefunden	
			a.	b.
Cu	63,4	26,26 %	26,48 %	—
C_9	108,0	44,74 „	—	44,56 %
H_6	6,0	2,49 „	—	2,76 „
O_4	64,0	26,51 „	—	—
	241,4	100,00.		

Mesidinsaures Blei.

$Pb(C_9H_6O_4)$.

Versetzt man die ammoniakalische Mesidinsäurelösung mit salpetersaurem Blei, so bekommt man einen schön weissen voluminösen Niederschlag, der in kaltem Wasser unlöslich, in heissem dagegen schwer löslich ist und aus der heissen Lösung nach längerem Stehen in feinen farblosen Nadeln krystallisirt.

Mesidinsaures Eisen.

$Fe_2(C_9H_6O_4)_3$.

Die ammoniakalische Lösung der Mesidinsäure mit Eisenchlorid versetzt, gibt einen voluminösen, hellbraunen Niederschlag, welcher in kaltem und heissem Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen färbt sich das Salz viel dunkler.

Mesidinsaures Zink.

$Zn(C_9H_6O_4)$.

Mit schwefelsaurem Zink gab die ammoniakalische Mesidinsäurelösung einen blendend weissen, voluminösen, flockigen Niederschlag, welcher selbst in siedendem Wasser ganz unlöslich ist.

Sehr verdünnte neutrale ammoniakalische Säurelösung

gab bei Zusatz von schwefelsaurem Zink im ersten Augenblick keine Trübung, dieselbe trat erst nach einiger Zeit ein.

Das mesidinsaure Zink ist in Ammoniak sehr leicht löslich.

Mesidinsaures Nickel.

$Ni(C_9H_6O_4)$.

Die ammoniakalische Lösung der Mesidinsäure gibt beim Zusatz von schwefelsaurem Nickel keinen Niederschlag, auch nach Tage langem Stehen nicht.

Mesidinsäure-Aethyläther.

$2(C_2H_5)(C_9H_6O_4)$.

Derselbe wurde auf ebendieselbe Art wie der Trimesinsäure-Aethyläther, durch Einleiten von getrocknetem Chlorwasserstoffgas in die Lösung der Mesidinsäure in absolutem Alkohol, erhalten. Nachdem Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet war, wurde die Flüssigkeit ungefähr eine halbe Stunde lang am umgekehrten Liebig'schen Kühler gekocht.

Nach dem Erkalten scheidet sich der Aether in kleinen ölförmigen, gelblich gefärbten Tropfen ab, welche nach langem Schütteln und Stehen in der Kälte den festen Aggregatzustand annehmen und dann gelblich-weisse Massen bilden, welche in Alkohol sich lösten und daraus beim Stehen in der Kälte in strahlenförmigen farblosen Aggregaten krystallisirten.

Der Mesidinsäure-Aethyläther ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss löslich.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 35°. Er ist dadurch ausgezeichnet, dass er grosse Neigung hat flüssig zu bleiben.

0,3535 Grm. der bei 100° im Luftbade getrockne-

ten Substanz gaben 0,2193 Grm. $H_2\Theta$ = 0,02431 Grm. H und 0,8565 Grm. $C\Theta_2$ = 0,23359 Grm. C;

	berechnet		gefunden
C_{13}	156	66,10 %	66,07 %
H_{16}	16	6,78 „	6,89 „
Θ_4	64	27,12 „	—
	236	100,00.	

Den Vorgang bei der Bildung des Mesidinsäure-Aethyläthers zeigen nachstehende Gleichungen an:

I.

$$\underset{\text{Alkohol}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta} + \underset{\text{Chlorwasserstoff}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chloräthyl}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Wasser}}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}$$

II.

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\right)} + \underset{\text{Mesidinsäure}}{\left.\begin{matrix}C_9H_6\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} = \underset{\text{Mesidinsäure-Aethyläther}}{\left.\begin{matrix}C_9H_6\Theta_2\\2(C_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_2} \quad \underset{\text{Chlorwasserstoff.}}{2\left(\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\right)}$$

Die Mesidinsäure ist verschieden von der Insolinsäure von Hirzel und Beilstein [1]. sowie von der Kaffeesäure [2] und der Isuvitinsäure von Hlasiwetz und Barth [3]. Mit der ebenfalls gleich zusammengesetzten Camphrensäure

1) Zeitschrift f. Chemie. N. F. II. 503.
2) Zeitschrift f. Chemie. N. F. III. 267.
3) Annalen 138, 61.

lässt sich kein Vergleich anstellen, da das, was Schwanert[1]) unter dem Namen Camphrensäure beschreibt, augenscheinlich keine reine Verbindung war. —

Stellt man aber eine vergleichende Untersuchung zwischen der Mesidinsäure und der Uvitinsäure, welche Finck[2]) beim Behandeln der Brenztraubensäure mit Barythydrat erhielt, an, so findet man, dass im Schmelzpunkte und allen sonstigen Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer Salze eine vollständige Uebereinstimmung herrscht, dass man nicht umhin kann, die beiden Säuren für identisch zu halten.

Der einzige Punkt, in welchem meine Beobachtungen mit den freilich ziemlich unvollständigen Angaben Fincks nicht übereinstimmten, ist der, dass die Mesidinsäure in neutraler, selbst stark verdünnter Lösung mit schwefelsaurem Zink einen starken weissen Niederschlag gibt, während die Uvitinsäure nach Finck durch Zinkvitriol nicht gefällt wird.

Das mesidinsaure Zink ist indessen in Ammoniak sehr leicht löslich und es ist daher leicht möglich, dass die Lösung Fincks stark verdünnt war und etwas überschüssiges Ammoniak enthielt.

Die Frage ob die Mesidinsäure mit der Uvitinsäure identisch ist, oder nicht, wird sich übrigens ganz leicht durch einen einfachen Oxydationsversuch mit der Uvitinsäure entscheiden lassen, denn die bei der Oxydation der Mesidinsäure entstehende Trimesinsäure ist durch ihre Eigenschaften, namentlich aber durch ihre beiden Baryumsalze, das neutrale und das saure, so ausgezeichnet charakterisirt, dass zu ihrer Nachweisung selbst ganz geringe Mengen hinreichen würden.

Die Identität beider Säuren hat übrigens wenig un-

---

[1]) Annalen 123, 298.

[2]) Annalen 122, 182.

wahrscheinliches, ja sie erscheint im Gegentheil ganz wahrscheinlich, da die Constitution der Muttersubstanz beider Säuren eine ausserordentlich ähnliche ist:

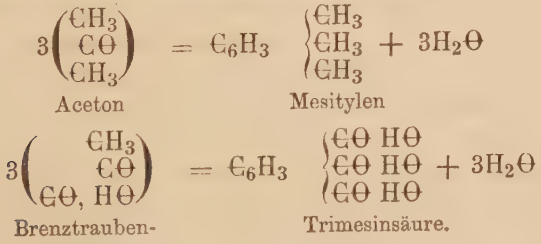
Aceton Brenztraubensäure.

In beiden Fällen findet unter Abspaltung von Wasserstoff und Sauerstoff Verdreifachung des Molecüls statt. Bei der Brenztraubensäure ist das eine Methylatom des Acetons schon oxydirt, beim Aceton wird dasselbe erst nach der Verdreifachung des Molecüls in Carboxyl verwandelt.

Die Entstehung der zweibasischen Uvitinsäure aus der Brenztraubensäure ist indessen schwer zu verstehen. Es müssen sich hiebei nothwendig, und wie auch Finck beobachtete, Nebenprodukte bilden, denn:

$$3(C_3H_4O_3) = C_9H_8O_4 + O_5 + H_4.$$

Wäre übrigens die Zersetzung der Brenztraubensäure der Bildung des Mesitylens aus Aceton analog, so hätte sich Trimesinsäure bilden müssen, denn:



Aceton Mesitylen

Brenztraubensäure. Trimesinsäure.

Einige Worte über die Constitution des Mesitylens.

Kane, welcher zuerst diesen Kohlenwasserstoff darstellte, glaubte, dass das Mesitylen zum Aceton, welches er für einen Alkohol hielt und dem er den Namen Mesitalkohol gab, in derselben Beziehung stände wie das Aethylen zum Aethylalkohol, indem er dachte, dass das Mesitylen aus dem Aceton durch einfache Wasserentziehung entstanden sei, also:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_6O} - H_2O = \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4}$$

$$\underset{\substack{\text{Mesitalkohol}\\(\text{Aceton})}}{C_3H_6O} - H_2O = \underset{\text{Mesitylen}}{C_3H_4}$$

In Folge dieser Ansicht gab Kane dem Mesitylen die Formel C_3H_4, welche auch dieser Theorie nach ganz gut passte; später aber zwangen sehr gewichtige Gründe, diese Formel zu verwerfen, und nachdem Gerhards Ansicht über die Constitution des Acetons allgemein angenommen war, konnte ja überhaupt von einem Parallelismus der aus Alkohol und Aceton entstandenen Verbindungen nicht mehr die Rede sein.

Zuerst war es Cahours [1]), welcher die Formel C_3H_4 verdoppelte, da er gefunden hatte, dass C_3H_4 nur 2 Vol. Dampf entspräche, während alle anderen Kohlenwasserstoffe für ein Aequivalent immer 4 Vol. Dampf geben.

Hierauf machte jedoch Gmelin [2]) die Bemerkung, dass nicht C_6H_8 sondern C_9H_{12} die richtige Formel für das Mesitylen wäre, indem er als Grund anführte, dass der von Kane angegebene Siedepunkt — 276° F = 135,5° C

[1]) Annalen 64, 396.

[2]) Gmelin, Handbuch IV, 794.

— für einen Körper, welcher die Zusammensetzung C_6H_8 habe, zu hoch sei, im Vergleich mit anderen, ihrer Zusammensetzung nach von demselben nur wenig verschiedenen Körpern, wie zum Beispiel mit dem Benzol C_6H_6, dessen Siedepunkt bei 80° C. liegt.

Diese Behauptung Gmelins bestätigten Hofmann [1], der bei seinen Untersuchungen über das Mesitylen eine Nitroverbindung $C_9H_{10}(NO_2)_2$ erhielt, welche mit der Formel C_6H_8 nicht in Einklang gebracht werden konnte, und Cahours [2], der in Folge dessen seine Dampfdichtebestimmung wiederholte und bei dieser neuen Dampfdichtebestimmung ebenfalls als Resultat die Formel C_9H_{12} erhielt.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen, welche über das Mesitylen angestellt wurden, hat sich auch die Formel C_9H_{12} immer bewährt und sich als die richtige Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs erfunden.

Man kann sich demnach das Mesitylen aus dem Aceton durch Wasserentziehung, wobei unter Abspaltung von H und O Verdreifachung des Molecüles stattfindet, entstanden denken:

$$3\,(C_3H_6O) = 3\,H_2O = C_9H_{12}.$$

Auf diese Weise ist aus dem Aceton ein Kohlenwasserstoff entstanden, welcher mit drei Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe isomer, mit keinem derselben aber identisch ist.

Bislang war das Mesitylen noch nicht so weit untersucht, dass man vollständige Gewissheit über seine Constitution, über sein Verhältniss zu anderen Körpergruppen hatte. Aber die bei der Oxydation des Mesitylens auftretenden drei Säuren, die einbasische Mesitylensäure, die zweibasische Mesidinsäure und die dreibasische Trimesinsäure, sowie der Umstand, dass bei der Destillation der

---

[1] Annalen 71, 121.

[2] Annalen 74, 107.

Trimesinsäure mit Aetzkalk als Destillationsprodukt Benzol auftritt, haben Licht über die Constitution des Mesitylens gebracht, indem sie zeigen, dass das Mesitylen drei oxydirbare Methylatome hat, und dass der Rest C_6H_3 ein Benzolrest ist.

Es ist demnach das Mesitylen als ein Benzol anzusehen, in welchem drei Wasserstoffatome durch drei Methylatome ersetzt sind, mithin als ein Trimethylbenzol:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \right.$$

Dadurch ist nun mit der grössten Gewissheit festgestellt, dass das Mesitylen zu den sogenannten Benzolkohlenwasserstoffen, mithin zu der sogenannten aromatischen Gruppe zu rechnen ist.

So ist nun durch die Feststellung der Constitution des Mesitylens wieder eine Brücke gebaut, mittelst deren man durch ganz glatt verlaufende Reactionen von der Fettsäurereihe in die aromatische Reihe gelangen kann, und da es, trotz der zahlreichen Untersuchungen, welche auf dem unendlich grossen Gebiete der organischen Chemie ausgeführt worden, nur wenig Wege gibt, auf welchen man von einer dieser beiden grossen Gruppen der organischen Chemie durch glatte und mit Gleichungen zu verfolgende Processe und Reactionen in die andere gelangen kann, so ist die Entstehung des Mesitylens aus dem Aceton von grosser Wichtigkeit.

Da ferner das Benzol die Muttersubstanz aller aromatischen Verbindungen ist, so ist es nun möglich, diese ganze Gruppe aus dem Aceton durch ganz glatt verlaufende Reactionen aufzubauen.

Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, welche mit dem Mesitylen isomer sind, sind folgende:

Das Trimethylbenzol (Cumol aus Steinkohlentheer,

Pseudocumol), welches nach Hirzel und Beilstein [1]) bei der Oxydation die einbasische Xylylsäure und die zweibasische Insolinsäure liefert.

Erstere entsteht bei Oxydation des Cumols mit Salpetersäure, und ist trotz mannichfacher Aehnlichkeit doch sehr verschieden von der bei Oxydation des Mesitylens mit Salpetersäure entstehenden Mesitylensäure, was sich am auffälligsten bei der weiteren Oxydation der beiden Säuren kund giebt. Bei der Xylylsäure hält die Oxydation inne, sobald das zweite Methylatom oxydirt ist und man erhält die zweibasische Insolinsäure, während sich bei der Mesitylensäure die Oxydation auf das zweite und dritte Methylatom erstreckt und wir die zweibasische Mesidinsäure und die dreibasische Trimesinsäure erhalten.

Vergleichen wir die beiden zweibasischen Säuren, die Insolinsäure und die Mesidinsäure, so finden wir, dass dieselben nicht identisch sind, wie schon früher erwähnt wurde. Da es aber nach Kekulé's Theorie drei verschiedene Trimethylbenzole geben kann, in denen die drei Methylatome immer eine relative andere Stellung annehmen, nemlich:

$$C_6 H_3 (CH_3)_3$$
$$C_6 H_2 (CH_3)_2 H(CH_3)$$
$$C_6 H(CH_3) H(CH_3) H(CH_3)$$

so kann es uns nicht befremden, dass Cumol und Mesitylen, welche beide als Trimethylbenzole aufzufassen sind, nicht identisch sind, indem wir eben veranlasst sind, anzunehmen, dass die drei Methylatome im Cumol eine relativ andere Stellung annehmen als im Mesitylen.

Der zweite mit dem Mesitylen isomere Kohlenwasserstoff ist das von Fittig und Glinzer [2]) synthetisch dar-

---

1) Zeitschrift für Chemie. N. F. II. 503.
2) Annalen 133, 49. ibid. 136, 312.

gestellte Aethylmethylbenzol, dessen Oxydationsprodukt die der Insolinsäure homologe Terephtalsäure ist.

Der dritte isomere Kohlenwasserstoff, das Cumol aus Cuminsäure und Phoron, das Propylbenzol oxydirt sich nach den Angaben von Abel [1]) und Lies Bodart [2]) zu Benzoesäure.

Nachstehende Tabelle giebt uns das Oxydationsgesetz des Mesitylens und der mit dem Mesitylen isomeren Kohlenwasserstoffe anschaulich wieder:

$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_3(CH_3)_2(CO\,HO)$	$C_6H_3(CH_3)(CO\,HO)_2$	$C_6H_3(CO\,HO)_3$
Mesitylen	Mesitylensäure	Mesidinsäure	Trimesinsäure
$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_3(CH_3)_2(CO\,HO)$	$C_6H_3(CH_3)(CO\,HO)_2$	—
Cumol (aus Steinkohlentheer)	Xylylsäure	Insolinsäure	
$C_9H_{12} = C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$	—	$C_6H_4(CO\,HO)_2$	—
Aethylmethylbenzol		Terephtalsäure	
$C_9H_{12} = C_6H_5(C_3H_7)$	$C_6H_5(CO\,HO)$	—	—
Cumol aus Cuminsäure Propylbenzol	Benzoesäure		

[1]) Annalen 63, 303.

[2]) Annalen 100, 352.